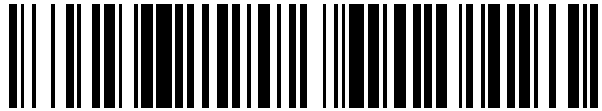


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 751**

51 Int. Cl.:

B29C 43/24 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2006 PCT/US2006/044882**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2007 WO07061944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2006 E 06838052 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 1954571**

54 Título: **Películas retráctiles de ácido poliláctico y métodos para su moldeo**

30 Prioridad:

21.11.2005 US 738029 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.10.2019

73 Titular/es:

**PLASTIC SUPPLIERS, INC. (100.0%)
2400 Marilyn Lane
Columbus OH 43219, US**

72 Inventor/es:

**TWEED, EDWARD CARL y
MCDANIEL, JOSEPH B.**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 726 751 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas retráctiles de ácido poliláctico y métodos para su moldeo

CAMPO DE LA INVENCION

5 [0001] La presente invención se refiere generalmente a una película termorretráctil. Más particularmente, la presente invención se refiere a películas de ácido poliláctico termorretráctiles que muestran una retracción dependiente de la temperatura en una "dirección transversal", con poca o ninguna retracción en la otra "dirección de la máquina".

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 [0002] Las películas termorretráctiles se han usado ampliamente para varias aplicaciones industriales tales como, por ejemplo, con películas de envoltura retráctil, etiquetas retráctiles y sellos de tapas, haciendo uso de su propiedad de retracción termodependiente. Las películas se han aplicado a una variedad de superficies, incluyendo superficies de plástico y de vidrio. Las películas retráctiles se han fabricado a partir de resinas de cloruro de vinilo, resinas de poliestireno o resinas de poliéster; sin embargo, en muchos casos, la retracción de la película es concomitante con un "retroceso" indeseable de los bordes externos de la película (también conocido como efecto "sonrisa" o de "ceño fruncido"). El retroceso indeseable de los bordes externos ha limitado la aplicación de las películas retráctiles. Por lo tanto, hay una necesidad de películas retráctiles que tengan poco o ningún retroceso.

15 [0003] Además, el interés en polímeros compostables, es decir, biopolímeros, ha aumentado enormemente, y muchas empresas han hecho esfuerzos para poner a la venta, por ejemplo, materiales de embalaje, productos higiénicos, sacos y películas con polímeros compostables. El ácido poliláctico (PLA), es decir, la polilactida, o los polímeros de condensación que se basan en ácido láctico, son por muchas razones un grupo muy atractivo de biopolímeros. Su producto de degradación principal, el ácido láctico, es un producto común en la naturaleza, no es tóxico y se usa ampliamente en las industrias alimentarias y farmacéuticas.

20 [0004] Las películas de PLA se pueden fabricar mediante técnicas de película soplada o moldeada (por ejemplo, moldeo y tenner). Aunque cada método tiene ventajas e inconvenientes, la película moldeada es generalmente más adecuada para ciertas aplicaciones de usuario final, tales como aquellas que necesitan "manguitos" de película en vez de una película "envolvente". Además, una película moldeada tiene una óptica generalmente mucho mejor que una película soplada y se puede producir a velocidades de línea más altas. Sin embargo, las películas de PLA que se fabrican por métodos de moldeo actuales muestran una retracción excesiva en la dirección de la máquina, que contribuye sustancialmente al enrollado y limita su campo de aplicación. Por ejemplo, EP1491585 A1 divulga una película retráctil de PLA para embalaje, que comprende una mezcla polimérica de PLA, que se estira 4:1 en la dirección transversal y 1,08:1 en la dirección de la máquina, y que muestra un 50,8% de retracción en la dirección transversal y un 3,6% de retracción en la dirección de la máquina tras la exposición a agua caliente a 80°C durante 10 segundos. Así, hay una necesidad de películas retráctiles de PLA fabricadas por métodos de moldeo que muestren de poca a ninguna retracción en la dirección de la máquina.

RESUMEN DE LA INVENCION

35 [0005] Las necesidades anteriormente mencionadas se satisfacen, hasta cierto grado, con la presente invención, donde en un aspecto se proporciona una película retráctil que comprende una película de mezcla polimérica de PLA orientada en dirección transversal que, tras la exposición a calor durante 10 segundos a 60°C, muestra una retracción en la dirección transversal superior a un 25% y muestra una retracción en la dirección de la máquina inferior a un 1%, donde una retracción negativa indica crecimiento, donde la mezcla polimérica de PLA incluye dos o más grados de polímero de PLA, y donde la película retráctil comprende de un 60 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de polímero de PLA que tiene de un 11 a un 13 por ciento en peso de D-lactida; y de un 20 por ciento en peso a un 40 por ciento en peso de un polímero de PLA que tiene de un 1 a un 2 por ciento en peso de D-lactida.

40 [0006] Las películas retráctiles de PLA de la invención pueden comprender además uno o más aditivos, tales como un aditivo de antifonnación de bloques, un aditivo deslizando, un potenciador de la viscosidad o una combinación de los mismos. El aditivo de antifonnación de bloques puede ser sílice natural, sílice sintético, talco, magnesio relleno de talco, carbonato cálcico y N,N'-etilen-bis(estearamida) (EBS). El aditivo de antifonnación de bloques preferido en algunas formas de realización es magnesio relleno de talco. El aditivo deslizando puede ser oleamida, erucamida, estearamida,

behenamida, oleilpalmitamida, estearilerucamida, etilen-bis-oleamida, EBS, o una combinación de las mismas, y preferiblemente EBS en algunas formas de realización. Los potenciadores de la viscosidad pueden incluir, por ejemplo, estabilizadores o agentes de acoplamiento. Un agente de acoplamiento preferido es CESA®-extend.

5 [0007] Las mezclas poliméricas de PLA de las películas retráctiles de la invención descritas en la presente incluyen dos o más "grados" de polímero de PLA. Por ejemplo, el polímero de PLA puede comprender aproximadamente de un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de D-lactida; aproximadamente de un 3 a aproximadamente un 5 por ciento en peso de D-lactida; o aproximadamente de un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de D-lactida. Las películas retráctiles comprenden de aproximadamente un 60 por ciento en peso a aproximadamente un 80 por ciento en peso de polímero de PLA que tiene de aproximadamente un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de D-lactida; y de aproximadamente un 20 por ciento en peso a aproximadamente un 40 por ciento en peso de un polímero de PLA que tiene de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de D-lactida. En otras formas de realización más, las películas retráctiles pueden comprender de aproximadamente un 65 por ciento en peso a aproximadamente un 75 por ciento en peso de polímero de PLA que tiene de aproximadamente un 11 a aproximadamente un 13 por ciento en peso de D-lactida; y de aproximadamente un 25 por ciento en peso a aproximadamente un 35 por ciento en peso de un polímero de PLA que tiene de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 2 por ciento en peso de D-lactida.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0008]

20 La figura 1 es un diagrama esquemático del movimiento de la película de polímero desde una matriz a través máquinas de moldeo y de MDO y luego a una máquina tenner. La ruta a través de la máquina de moldeo y la máquina tenner se ilustra con flechas. Un perfil general de las respectivas máquinas se proporciona mediante líneas discontinuas. Los círculos representan rodillos.

25 La figura 2 es un gráfico que describe la retracción porcentual de una película de PLA fundida ("TDO") de la presente invención a una temperatura dada durante diez segundos en comparación con una película de PLA soplado ("MDO"). Se proporciona retracción tanto en dirección de la máquina (MD) como en dirección transversal (TD).

30 La figura 3 es un gráfico que describe la retracción TD porcentual de las películas TDO de PLA de la invención en relación con películas TDO no de PLA. PLA: ácido poliláctico; TMOPS: poliestireno monoorientado transversal; PETG: tereftalato de polietileno modificado con glicol; PVC: cloruro de polivinilo.

La figura 4 es un gráfico que describe la retracción MD porcentual de las películas TDO de PLA de la invención en relación con películas TDO no de PLA.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 [0009] En un aspecto de la presente invención, se proporciona una película retráctil que comprende una película de mezcla polimérica de ácido poliláctico (PLA) orientada en dirección transversal que, tras la exposición a calor durante 10 segundos a 60°C, muestra una retracción en la dirección transversal superior a un 25% y muestra una retracción en la dirección de la máquina inferior a un 1%, donde una retracción negativa indica crecimiento, donde la mezcla polimérica de PLA incluye dos o más grados de polímero de PLA, y donde la película retráctil comprende de un 60 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de polímero de PLA que tiene de un 11 a un 13 por ciento en peso de D-lactida; y de un 20 por ciento en peso a un 40 por ciento en peso de un polímero de PLA que tiene de un 1 a un 2 por ciento en peso de D-lactida. Preferiblemente, la retracción en cualquiera de las dos direcciones ocurre sustancialmente de manera simultánea.

45 [0010] La dirección de la máquina se definirá en la presente como la dirección "longitudinal" o "de la longitud". La "dirección transversal", también denominada "dirección cruzada" o "dirección de red cruzada", se definirá en la presente como la dirección perpendicular a la dirección de la máquina. Las formas de realización de las películas descritas en la presente muestran características de enrollamiento de los bordes reducido y se pueden producir en colores claros, mates, translúcidos y opacos. Las películas de la presente invención pueden ser adecuadas para la impresión por el lado posterior y/o por el lado anterior.

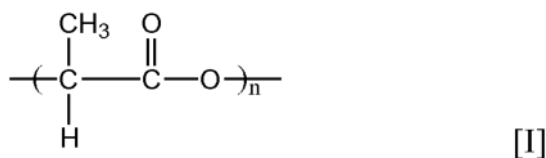
50 [0011] Las películas de la presente invención pueden comprender varios polímeros y grados de polímeros de ácido poliláctico ("PLA") conocidos en la técnica. Preferiblemente, en algunas formas de realización, se seleccionan polímeros que, cuando se usan solos o en una mezcla, permiten que se almacene "memoria" de un proceso de orientación descrito

en la presente. Muchos de los determinantes para la selección de polímeros son conocidos por una persona experta en la técnica y/o serán evidentes a partir de las instrucciones en la presente. Por ejemplo, cuando se desea un procesamiento a alta temperatura, pueden seleccionarse polímeros con puntos de reblandecimiento más altos, tales como, por ejemplo, polímeros de peso molecular relativamente alto.

5 [0012] Las películas retráctiles de la presente invención comprenden PLA, y pueden incluir opcionalmente aditivos conocidos en la técnica, por ejemplo, aditivos de antiformación de bloques, aditivos deslizantes, plastificantes y "potenciadores de la viscosidad". Estos aditivos se emplean generalmente para mejorar el procesamiento, el rendimiento y el aspecto del producto final como se comentará después. En cada una de las clases anteriormente mencionadas, se entiende que varios grados de los respectivos polímeros están incluidos. Cada una de estas clases
10 de polímeros y aditivos se discutirán ahora, por turno, como pertinentes para la presente invención.

PLA

[0013] Ya que tanto el ácido láctico como la lactida pueden lograr la misma unidad de repetición, el término general ácido poliláctico como se utiliza en la presente se refiere a polímeros que tienen la unidad de repetición de la fórmula I sin ninguna limitación en cuanto a cómo se produjo el polímero (por ejemplo, a partir de lactidas, ácido láctico u oligómeros), y sin referencia al grado de polimerización.
15



[0014] Un polímero de alto peso molecular se puede producir mediante polimerización por apertura de anillo a partir de un dímero de ácido láctico, la lactida. El ácido láctico es ópticamente activo, y su dímero aparece por lo tanto en cuatro formas diferentes: L,L-lactida; D,D-lactida; L,D-lactida ("mesolactida"); y una mezcla racémica de L,L- y D,D-lactidas. Mediante la polimerización de estos dímeros ya sea como compuestos puros o en diferentes proporciones de mezcla, se obtienen polímeros que tienen diferentes estructuras estereoquímicas que afectan a su resiliencia y cristalinidad y, consecuentemente, también a sus propiedades mecánicas y térmicas. Los polímeros obtenidos son normalmente duros y ópticamente transparentes.
20

[0015] También se pueden usar copolímeros o mezclas poliméricas en películas de PLA de la presente invención. El peso molecular medio en peso (PM) de los polímeros adecuados para la invención es aproximadamente de 10.000-400.000, preferiblemente de 40.000-250.000.
25

[0016] La polilactida está en equilibrio con su monómero, la lactida. Esta propiedad química puede llevar a una hidrólisis rápida y causar problemas de adhesión en el procesamiento del polímero. Además, la presencia del monómero reduce la termoestabilidad durante el tratamiento de fusión. Por lo tanto, típicamente y preferiblemente se elimina la lactida residual del polímero. El contenido preferible de monómero es preferiblemente inferior a aproximadamente un 2%, y más preferiblemente inferior a aproximadamente un 1%.
30

[0017] El calor, durante los pasos de procesamiento de la película, también puede contribuir a la degradación del polímero. Además de la eliminación de monómero de lactida, otra manera de retardar la hidrólisis prematura del polímero es reducir el contenido de agua del polímero por debajo de 500 ppm, y más preferiblemente, por debajo de 200 ppm. Más adelante se describen en la presente métodos para reducir y/o mantener adicionalmente el bajo contenido de agua.
35

[0018] El PLA está disponible de múltiples proveedores. Los polímeros NatureWorks®, suministrados por Cargill, Inc. se prefieren en algunas formas de realización de la presente invención (por ejemplo, los grados 4060D, 4042D, 4032D). Aunque cada uno de los grados 4060D, 4042D y 4032D tiene un peso molecular promedio de 200.000 a aproximadamente 400.000, se preparan con diferentes porcentajes de D-lactida. El de grado 4042D se prepara con de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 5 por ciento en peso de D-lactida. El de grado 4060D comprende de aproximadamente un 11 a aproximadamente un 13 por ciento de D-lactida; el polímero de grado 4032D comprende de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 2 por ciento de D-lactida. Estos polímeros se suministran con una concentración de lactida de menos de aproximadamente un 1 por ciento, una cantidad de mesolactida de
40

aproximadamente un 10 por ciento a aproximadamente un 20 por ciento, y una cantidad de humedad inferior a aproximadamente 500 ppm.

5 [0019] La concentración de D-lactida, en particular, puede afectar a las propiedades físicas del polímero de PLA resultante. A modo de ejemplo, el aumento del porcentaje de D-lactida en un polímero o una mezcla polimérica reduce la capacidad del polímero resultante de cristalizar, lo que, a su vez, aumenta la degradación indeseable del polímero a temperaturas más altas. Dicho de otra manera, la reducción del porcentaje en peso de D-lactida en una composición polimérica aumenta la resistencia a la temperatura del polímero y, por lo tanto, también la viscosidad de la masa fundida resultante a una temperatura dada.

10 [0020] Los polímeros y/o las mezclas poliméricas con niveles más altos de D-lactida pueden producir películas que empiezan a retraerse a temperaturas más bajas cuando se exponen a calor; estas películas también tienden a mostrar curvas de retracción más "suaves", es decir, menos retracción por aumento de temperatura. Por el contrario, las películas que comprenden polímeros con una concentración de D-lactida relativamente baja requieren generalmente una exposición a temperaturas mayores para retraerse. También debe observarse que, típicamente, los polímeros de PLA con concentraciones más bajas de D-lactida son más costosos que otros polímeros equivalentes que tienen más D-lactida. Por lo tanto, puede haber un incentivo económico para maximizar el uso de PLA con niveles más altos de D-lactida; sin embargo, este incentivo debe y se puede equilibrar con las propiedades físicas deseadas de las películas.

Aditivos de antiformación de bloques

20 [0021] Los aditivos de antiformación de bloques (también llamados "antiadherentes") sirven para mejorar el procesamiento y la aplicación de las películas poliméricas. Específicamente, esta clase de aditivos se utiliza para reducir la adhesión entre películas. Los agentes de antiformación de bloques, en general minerales sólidos divididos finamente, pero también ceras, actúan para producir una ligera rugosificación de la superficie. Los agentes de antiformación de bloques se usan principalmente en la extrusión de películas e incluyen sílice natural, sílice sintética, talco, carbonato cálcico y N,N'-etilen-bis(estearamida) (EBS).

25 [0022] Los aditivos de antiformación de bloques están "cargados" típicamente con un compuesto portador. Aunque no es de ninguna manera un requisito, es preferible que el polímero portador sea similar o equivalente a uno o todos los polímeros en la mezcla maestra de PLA. En la presente invención, por ejemplo, se prefiere que el polímero portador sea un polímero de PLA. Como la "sustancia activa" en un agente de antiformación de bloques comprende solo una pequeña fracción de la composición final, la adición de un compuesto portador proporciona facilidad y consistencia en las mediciones. Una persona experta en la técnica sabrá tener en cuenta la concentración de relleno cuando se calcula la concentración final de agente de antiformación de bloques en el producto final. Por ejemplo, si una composición que comprende un 10 por ciento de agente de antiformación de bloques consiste en un 10 por ciento de la "sustancia activa", la concentración final de la "sustancia activa" es del 1,0 por ciento del total. Los valores expuestos a continuación, incluyendo aquellos de las tablas 1 y 2, se proporcionan como un porcentaje de la "sustancia activa" en la formulación final.

35 [0023] En la presente invención, la concentración final del agente de antiformación de bloques es inferior a aproximadamente un 3 por ciento en peso, preferiblemente inferior a aproximadamente un 2 por ciento en peso y más preferiblemente inferior a aproximadamente un 1 por ciento en peso. En una forma de realización de la presente invención, se prefiere el agente de antiformación de bloques 2100D de Cargill. El 2100D comprende un 10% de silicato de magnesio relleno de talco en un portador de PLA de grado 4032D y tiene un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente 1 micra.

40 [0024] En la selección de un agente de antiformación de bloques apropiado, el tamaño de partícula del mismo es un factor a considerar. De hecho, el tamaño de partícula de un agente de antiformación de bloques puede contribuir directamente a la suavidad general de la película resultante. Es decir, si todos los otros factores son iguales, un tamaño de partícula del agente de antiformación de bloques menor dará lugar a una película más suave. Otro factor a considerar es la concentración del agente de antiformación de bloques. La concentración del agente de antiformación de bloques se minimiza preferiblemente en particular, como en algunos casos, porque los aditivos de antiformación de bloques pueden introducir turbidez a la película. Por lo tanto, en particular en aplicaciones donde la turbidez es indeseable (por ejemplo, ventanas de sobres, etc.), la concentración de agente de agentes de antiformación de bloques puede minimizarse.

Aditivos deslizantes/aditivos de procesamiento

- 5 [0025] Los aditivos de procesamiento se refieren a una clase de agentes que ayudan generalmente en la fabricación aguas abajo (es decir, operaciones de postextrusión) de los varios productos de película. Los aditivos deslizantes, por ejemplo, son modificadores que actúan como un lubricante interno para reducir el coeficiente de fricción (COF) entre dos películas superpuestas, por ejemplo, en películas enrolladas después de la producción. De hecho, COF más bajos son especialmente deseables para las aplicaciones de películas. Estos aditivos migran a la superficie del plástico durante e inmediatamente después del procesamiento. Es decir, un recubrimiento no visible "florece" en la superficie para proporcionar una "capa" microscópica de aire entre dos láminas de película adyacentes. De esta manera, se proporcionan una lubricidad y características deslizantes mejoradas.
- 10 [0026] Por consiguiente, los aditivos deslizantes se pueden considerar similares a los aditivos de antifonnación de bloques porque ambos sirven para disminuir el COF entre dos películas superpuestas. Las películas de la presente invención pueden comprender una, ambas o ninguna clase de aditivos. Los agentes deslizantes típicos son, por ejemplo, oleamida, erucamida, estearamida, behenamida, oleilpalmitamida, estearilerucamida, etilen-bis-oleamida, EBS, incluyendo la mayoría de grados de su respectivo refinamiento. En algunas formas de realización, la EBS es un agente deslizante preferido, y la EBS con el portador 4032D es más preferido. Estos y otros aditivos deslizantes y aditivos de procesamiento están disponibles comercialmente bajo los siguientes nombres comerciales: Adogen 42, Armid 18, Crodamide VRX, E, ER y BR, Danimer 9205, Freeflow Z100 y Z200, Incromold, Incroslip, Kemamides, Kemamide P-181, MoldWiz Int-33CRS, Paraloid EXL, Uniwax 1750 y Viton. La EBS se vende bajo los nombres comerciales Advawax, Lubrol EA y Micotomic 280.
- 15
- 20 [0027] Como con los agentes de antifonnación de bloques, la "sustancia activa" de los aditivos deslizantes se suministra generalmente con un portador. Las películas de la presente invención comprenden menos de aproximadamente un 1 por ciento en peso de un aditivo deslizante (en referencia a la "sustancia activa" solo), y más preferiblemente menos de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso. Debe observarse que cantidades excesivas de aditivo deslizante pueden producir películas que son excesivamente suaves, lo que puede comprometer la capacidad de las sustancias (por ejemplo, tinta, adhesivos, etc.) de adherirse a la superficie. Así, para mejorar, por ejemplo, las propiedades de impresión de las películas retráctiles de la presente invención, la cantidad de aditivo deslizante puede requerir un ajuste en consecuencia.
- 25

Plastificantes

- 30 [0028] Aunque la práctica de la presente invención no requiere el uso de modificadores de impacto (también conocidos como "plastificantes"), su uso puede ser beneficioso en el procesamiento. Por ejemplo, algunos plastificantes pueden reducir la fragilidad. Los ejemplos incluyen: plastificantes comerciales comúnmente disponibles, por ejemplo, ésteres de ácidos mono- y policarboxílicos, poliésteres poliméricos, éteres polialquílicos, ésteres de glicerol y glicol (por ejemplo, triacetato de glicerol y tripropionato de glicerol), poliésteres alifáticos y aromáticos de bajo peso molecular, y mezclas de los mismos. También son adecuados varios plastificantes poliméricos tales como ésteres de citrato, ésteres de adipato, aceites de soja epoxidados, aceite de coco acetilado, aceite de linaza y mezclas de los mismos. Además, se aprecia comúnmente que la adición de ácido láctico, lactidas (incluyendo D- y L-lactida, D,L-lactida meso y racémica), oligómeros de ácido láctico, oligómeros de lactida, y mezclas de los mismos, en una mezcla de PLA pueden actuar como plastificantes del polímero.
- 35

Potenciadores de la viscosidad

- 40 [0029] Aunque numerosos métodos se conocen y están disponibles para aumentar la viscosidad de los polímeros durante el procesamiento de las películas moldeadas y procesadas con tenner, el término "potenciador de la viscosidad" se define en la presente para abarcar cualquier agente químico que aumente o mantenga la viscosidad de un polímero a una temperatura dada. Los potenciadores de la viscosidad se pueden introducir en la mezcla polimérica en cualquier momento hasta que el polímero entra en la matriz (comentado a continuación), sin embargo, los potenciadores de la viscosidad se introducen preferiblemente antes de la extrusión y, más preferiblemente, durante la mezcla de los gránulos de polímero.
- 45
- [0030] Los potenciadores de la viscosidad pueden mejorar las propiedades finales de las películas evitando y/o invirtiendo la degradación encontrada durante el procesamiento de las películas poliméricas. Algunos potenciadores de la viscosidad son "estabilizadores". Es decir, se usan en el plástico virgen para (1) proteger contra la degradación en el procesamiento y/o (2) invertir la degradación causada por el reciclado, y devolver el plástico a casi sus propiedades de
- 50

rendimiento originales. Otra clase de potenciadores de la viscosidad, los "agentes de acoplamiento," por ejemplo, mejora la procesabilidad del polímero extruido por "acoplamiento" de las cadenas de polímero individuales aumentando así la resistencia de la masa fundida del plástico.

5 [0031] Los potenciadores de la viscosidad son generalmente conocidos y están disponibles para una persona experta en la técnica y tienen su aplicación más amplia en poliésteres, poliamidas (nailon) y policarbonatos. Aunque, en general, la identidad química de los potenciadores de la viscosidad está patentada, los productos están disponibles de vendedores tales como Johnson Polymer LLC (EE.UU.) y Clariant International Ltd. (Suiza). De hecho, puede bastar cualquier agente químico que aumente o mantenga la viscosidad de un polímero a una temperatura dada.

10 [0032] En una forma de realización preferida de la invención, se generan películas retráctiles que comprenden un agente de acoplamiento para aumentar la viscosidad. Un tal agente de acoplamiento, el CESA®-extend, está disponible de Clariant. Estos potenciadores de la viscosidad contienen un copolímero patentado de estireno, metilmetacrilato y glicidilmetacrilato. Sin estar limitado por o ligado a la teoría, se cree que los potenciadores de la viscosidad CESA®-extend reparan el daño (por ejemplo, la descomposición del polímero) que el calor y la humedad pueden causar en las resinas de PLA acoplando polímeros de PLA individuales. De esta manera, el potenciador de la viscosidad puede "extender" las cadenas de polímero en presencia de algo de degradación y atenuar así la pérdida general de peso molecular y la viscosidad de la masa fundida de polímero.

20 [0033] La reactividad óptima del CESA®-extend se puede conseguir con una cantidad de uso preferible inferior a aproximadamente un 0,15 por ciento en peso, y preferiblemente inferior a aproximadamente un 0,75 por ciento en peso de la sustancia activa. De nuevo, la "sustancia activa" de los potenciadores de la viscosidad se suministra generalmente con un portador. Los potenciadores de la viscosidad CESA®-extend pueden experimentar un tiempo de permanencia en el proceso de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, en función de la humedad inicial y/o la viscosidad inicial inherente del polímero. Además, los tiempos de permanencia en el proceso se minimizan preferiblemente para atenuar la degradación del polímero por el calor requerido en el proceso. Una discusión detallada de las condiciones de procesamiento se proporciona más adelante. De cualquier manera, una persona experta en la técnica apreciará que puede ser necesario ajustar la concentración de cualquier potenciador polimérico en función, al menos, de alguno de los factores enumerados anteriormente.

30 [0034] En algunas formas de realización, los polímeros para películas pueden seleccionarse de uno o más de cinco grupos (es decir, PLA, aditivos de antiformación de bloques y deslizantes, plastificantes, potenciadores de la viscosidad) y combinarse para crear películas poliméricas mezcladas. Las siguientes tablas 1 y 2 proporcionan ejemplos de formulaciones que pueden ser adecuadas para la preparación de las películas de la presente invención. Para una mayor claridad en la descripción, una persona experta en la materia apreciará, a partir de las instrucciones en la presente, que el porcentaje de aditivos calculado es solo la "sustancia activa". En otras palabras, aunque debe apreciarse que los aditivos se suministran generalmente como una combinación de "sustancia activa" y portador, el porcentaje de portador, si lo hay, no se ha enumerado.

35 Tabla 1. Formulaciones poliméricas (O: según la invención, X: no según la invención)

N.º	Composición (porcentaje en peso)					
	4060D	4042D	4032D	Antiformación de bloques	Deslizante	Potenciador visc.
1 (O)	69,58%	0%	30%	0,15%	0,18%	0,09%
2 (X)	97,50%	0%	0%	1,50%	0,50%	0,50%
3 (X)	0%	0%	99,58%	0,15%	0,18%	0,09%
4 (X)	0%	0%	97,50%	1,50%	0,50%	0,50%
5 (X)	0%	98,58%	0%	0,15%	0,18%	0,09%
6 (X)	0%	98%	0%	1,50%	0,50%	0,50%
7 (X)	98,58%	0%	0%	0,15%	0,18%	0,09%
8 (O)	59,58%	10%	30%	0,15%	0,18%	0,09%
9 (X)	49,58%	20%	30%	0,15%	0,18%	0,09%
10 (X)	39,58%	30%	30%	0,15%	0,18%	0,09%

ES 2 726 751 T3

11 (X)	48,61%	30%	20%	1,12%	0,18%	0,09%
12 (X)	48%	30%	20%	1,00%	0,50%	0,50%
13 (X)	30%	20%	48%	1,00%	0,50%	0,50%
14 (X)	30%	30%	39,58%	0,15%	0,18%	0,09%
15 (X)	30%	0%	68,85%	0,15%	0,50%	0,50%
16 (O)	68,85%	0%	30%	0,15%	0,50%	0,50%
17 (X)	0%	68,85%	30%	0,15%	0,50%	0,50%
18 (X)	30%	68,85%	0%	0,15%	0,50%	0,50%
19 (X)	29,58%	30%	40%	0,15%	0,18%	0,09%
20 (O)	70%	0%	29%	0,50%	0,25%	0,25%
21 (X)	29%	0%	70%	0,50%	0,25%	0,25%
22 (X)	99%	0%	0%	0,50%	0,25%	0,25%
23 (X)	0%	99%	0%	0,50%	0,25%	0,25%
24 (X)	0%	0%	99%	0,50%	0,25%	0,25%
25 (X)	100%	0%	0%	0%	0%	0%
26 (X)	0%	100%	0%	0%	0%	0%
27 (X)	0%	0%	100%	0%	0%	0%
28 (X)	0%	0%	0%	100%	0%	0%
29 (X)	99,63%	0%	0%	0,10%	0,18%	0,09%
30 (X)	0%	99,63%	0%	0,10%	0,18%	0,09%
31 (X)	0%	0%	99,63%	0,10%	0,18%	0,09%
32 (X)	99,68%	0%	0%	0,05%	0,18%	0,09%
33 (X)	0%	99,68%	0%	0,05%	0,18%	0,09%
34 (X)	0%	0%	99,68%	0,05%	0,18%	0,09%
35 (X)	30%	30%	39,68%	0,05%	0,18%	0,09%
36 (X)	39,68%	30%	30%	0,05%	0,18%	0,09%
37 (X)	0%	39,68%	30%	0,05%	0,18%	0,09%
38 (O)	70%	0%	29,3%	0,1%	0,6%	0%

Tabla 2. Formulaciones poliméricas (O: según la invención)

N.º	Composición (porcentaje en peso)					
	4060D	4042D	4032D	Antiformación de bloques	Deslizante	Plastificante
39 (O)	70%	0%	24,3%	0,10%	0,60%	5%
40 (O)	70%	1%	24,3%	0,10%	0,60%	4%
41 (O)	65%	5%	26,3%	0,10%	0,60%	3%
42 (O)	68%	2%	28,3%	0,10%	0,60%	1%
43 (O)	70%	5%	24,3%	0,10%	0,60%	0%
44 (O)	70%	0%	29,3%	0,10%	0,60%	0%
45 (O)	70%	0%	24,5%	0,10%	0,40%	5%
46 (O)	70%	0%	24,7%	0,10%	0,20%	5%

47 (O)	70%	0%	24,3%	0,05%	0,65%	5%
48 (O)	70%	0%	24,3%	0,15%	0,55%	5%
49 (O)	70%	0%	24,3%	0,25%	0,45%	5%

5 [0035] Las mezclas de las tablas anteriores se pueden elegir o preparar para crear la "sensación" o la flexibilidad de la película correspondiente a una aplicación de uso final. Cuando todos los otros parámetros de procesamiento son iguales, la proporción de polímeros de PLA se puede ajustar conforme a las instrucciones de la presente invención para proporcionar películas retráctiles con propiedades físicas deseables. Por ejemplo, la reducción de la concentración de D-lactida (es decir, el aumento del porcentaje en peso de 4032D) produce polímeros con un punto de reblandecimiento más alto y películas que requieren una temperatura superior para retraerse, lo que desplaza la curva de retracción hacia la derecha.

10 [0036] Aunque las formulaciones enumeradas en las tablas anteriores se han categorizado en función de la presencia de un potenciador de la viscosidad (tabla 1) o un plastificante (tabla 2), las formulaciones de la presente invención pueden incluir tanto un potenciador de la viscosidad como un plastificante. Además, todas las formulaciones (es decir, las mezclas poliméricas de PLA) pueden incluir uno o más colorantes de "corrección del color". Tales colorantes, conocidos y disponibles para aquellas personas expertas en la técnica, se añaden típicamente para teñir películas (por ejemplo, desde un índice amarillo hasta uno azul) para hacerlas así más adecuadas para la impresión sobre las mismas. La concentración de colorantes de corrección del color varía generalmente de aproximadamente 0,002%-0,009%,
15 preferiblemente aproximadamente un 0,006%, en peso.

[0037] En una forma de realización preferida, las películas se producen con una mezcla de aproximadamente un 94 por ciento en peso de polímero de PLA y menos de aproximadamente un 6 por ciento en peso de aditivos y en la cual el componente de polímero de PLA es aproximadamente un 70 por ciento PLA 4060D y un 24 por ciento 4032D en peso. En otra forma de realización preferida, las películas se producen con una mezcla polimérica según la fórmula n.º 39.

20 Procesamiento

[0038] Después de que se seleccione la composición polimérica de la película, el polímero se procesa entonces para generar una película con propiedades de retracción deseables. Generalmente, los polímeros se obtienen en gránulos o granos. En casos en los que deben incluirse múltiples polímeros, los gránulos de polímero se mezclan primero en seco. Es decir, los gránulos se mezclan juntos. Preferiblemente, los gránulos se procesan entonces en una película
25 mediante moldeo y tecnología tenner.

[0039] El procesamiento por moldeo y tenner implica la extrusión de polímeros fundidos a través de una ranura o una matriz plana para formar una lámina o película moldeada fina. Esta película se "pule" primero mediante la superficie de un rodillo de enfriamiento (típicamente con regulación de la temperatura y cromado). La película se lamina entonces a través de una máquina de orientación en dirección de la máquina ("MDO") para el acondicionamiento de la temperatura y se estira a través de un marco tenner. Finalmente, los bordes de la película se cortan antes del enrollado.
30

[0040] Así, el método de moldeo y tenner se puede caracterizar en cuatro pasos esenciales: extrusión, moldeo, acondicionamiento de la temperatura y estiramiento. Un paso preliminar de secado de los gránulos poliméricos es preferible, pero no requerido. Además, un paso terminal de recocido puede ser preferible, pero no requerido según las presentes instrucciones. Un conjunto para cada paso de procesamiento se representa generalmente en la figura 1 y se describirá ahora en detalle.
35

Secado

[0041] Los polímeros de PLA se suministran generalmente en bolsas selladas del fabricante y en un estado relativamente seco. Típicamente, el contenido de humedad de estos polímeros de PLA tal como se suministran es inferior a aproximadamente 500 ppm y preferiblemente inferior a aproximadamente 200 ppm. Cuando el nivel de humedad se considera deseable, puede que no sea necesario o requerido un secado adicional. Sin embargo, el PLA absorbe fácilmente humedad de la atmósfera y, por lo tanto, los gránulos poliméricos mezclados se secan opcional y preferiblemente primero calentando en un secador para eliminar la humedad superficial. Sin estar ligado o limitado por la teoría, se cree que la eliminación de contenido de humedad puede ayudar a controlar la pérdida de la viscosidad
40

relativa debido a la hidrólisis. Como se ha mencionado anteriormente, unas temperaturas más altas y la presencia de incluso una pequeña cantidad de humedad pueden hidrolizar el PLA en la siguiente fase de fusión.

5 [0042] El PLA se produce generalmente mediante una reacción de condensación reversible, que produce agua; cuando se calienta PLA no secado, puede producirse la hidrólisis y pueden verse comprometidas propiedades mecánicas clave del PLA. Por ejemplo, la viscosidad del polímero, cuando está fundido, es inversamente proporcional al porcentaje de monómero libre en el mismo. Por lo tanto, en un intento de minimizar la variación de la viscosidad entre lotes, preferiblemente, se elimina humedad significativa de los gránulos poliméricos. Un contenido de humedad inferior a aproximadamente 200 ppm es preferible, e inferior a aproximadamente 50 ppm, más preferible (medido mediante el método de Karl Fisher).

10 [0043] Puede usarse una tolva de deshumidificación con aire caliente a un punto de condensación relativamente bajo; sin embargo, se conocen en la técnica una variedad de secadores de aire y muchos de ellos pueden ser adecuados para el secado. La presente invención no necesita estar limitada solo a secadores de aire, sino que puede incluir otros tipos de secadores, incluyendo hornos de cocción. Puede ser deseable una tolva de deshumidificación en la que el aire deshumidificado pasa a través de un lecho de PLA para extraer humedad de la resina. Un material desecante, tal como 15 la sílice, absorbe humedad del aire circulante. Los sistemas de lecho desecante doble son comunes, de modo que un lecho está en funcionamiento mientras se regenera un lecho en modo de espera. Se utiliza un ciclo de tiempo o una reducción predeterminada del punto de condensación del aire para cambiar la corriente de aire de un lecho al otro. Se cree que tal metodología es eficaz en la eliminación de algo de humedad que puede residir por debajo de la superficie de los gránulos poliméricos además de la humedad superficial.

20 [0044] Los secadores preferibles para secar PLA pueden tener una o varias de las siguientes características:

1. Lechos desecantes capaces de conseguir un punto de condensación de aproximadamente -40 °C en el aire de alimentación
2. Un medio, por ejemplo, una unidad de enfriamiento posterior, para eliminar o reducir la probabilidad de un pico de temperatura en el aire de alimentación
- 25 3. Una regulación de la temperatura superior en el intervalo de secado del PLA

[0045] La temperatura y la duración de secado puede ser dependiente de la cantidad total y el estado del/de los polímero(s) (es decir, la cantidad de humedad superficial inicial), y puede ser necesario ajustarlas lote a lote. Preferiblemente, los polímeros experimentan poca o ninguna fusión en este paso. A modo de ejemplo, las condiciones de secado típicas requieren que las temperaturas varíen de aproximadamente 40° C a aproximadamente 110 °C, y 30 preferiblemente de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 90 °C durante periodos variables de tiempo. A modo de ejemplo específico, el tiempo de permanencia para secar el polímero con aire (punto de condensación, -40 °C) con un caudal mayor a aproximadamente 0,5 pies³/min requiere aproximadamente 4 horas a alrededor de 40 °C y aproximadamente 2 horas a alrededor de 90 °C. Temperaturas de secado más altas pueden llevar al reblandecimiento y la formación de bloques de polímero, mientras que temperaturas de secado más bajas pueden resultar en tiempos de 35 secado prolongados y/o un secado incompleto.

[0046] El punto de condensación es una medida absoluta de la humedad del aire y es independiente de la temperatura del aire. El punto de condensación puede usarse para controlar el rendimiento del secador. La corriente de aire es otro componente para secar, ya que calienta la resina y absorbe su humedad. Una corriente de aire suficiente puede 40 mantener la resina a la temperatura apropiada durante todo su tiempo de permanencia. Cuando se usan colorantes, aditivos u otros ingredientes adicionales, puede ser preferible minimizar la degradación relacionada con la humedad mediante un secado adicional.

Extrusión

[0047] La extrusión es por la cual los gránulos se funden en una masa fundida de baja viscosidad, combinando así las 45 perlas o granos de polímero individuales hasta ese momento en una masa fundida. La viscosidad de la masa fundida dependerá de la temperatura. Las temperaturas pueden variar desde aproximadamente la temperatura a la cual los polímeros permanecerán fundidos hasta aproximadamente la temperatura donde empieza a producirse la degradación de los polímeros. A modo de ejemplo, las temperaturas de fusión de extrusión se pueden mantener entre aproximadamente 165 °C y aproximadamente 230 °C para ciertas mezclas poliméricas de PLA, pero pueden depender en última instancia de los diferentes polímeros que se han mezclado y sus respectivos puntos de fusión. Se prefiere 50 una temperatura de aproximadamente 175 °C.

5 [0048] El plástico fundido se extruye entonces a través de una matriz de tipo T con una abertura de ranura plana. La
 10 abertura debería ajustarse para admitir el grosor de la película acabada. En otras palabras, debería usarse una abertura
 más grande cuando se desean películas más gruesas y viceversa. Generalmente, la abertura variará entre
 aproximadamente 0,01 pulgadas y aproximadamente 0,10 pulgadas y preferiblemente entre aproximadamente 0,05
 pulgadas a aproximadamente 0,07 pulgadas. La distancia de estirado (es decir, la distancia desde la matriz hasta los
 rodillos de moldeo) puede afectar también al grosor de la película resultante. Generalmente, cuanto más larga es la
 distancia, más delgada es la película, y viceversa. Sin estar limitado o ligado por la teoría, se cree que las distancias de
 estirado más grandes introducen una orientación en dirección de la máquina indeseable en la película resultante. Así,
 mientras que las distancias de estirado pueden variar de 0,75 pulgadas a aproximadamente 1,5 pulgadas, se prefieren
 distancias más cortas. Una distancia de estirado de aproximadamente 0,750 pulgadas es generalmente apropiada.

Moldeo

15 [0049] El plástico relativamente caliente (por ejemplo, de aproximadamente 175 a aproximadamente 190 °C) del
 20 extrusor se "moldea" entonces entre al menos dos rodillos. Sin estar limitado o ligado por la teoría, la temperatura de
 los rodillos laminadores se debería ajustar para conseguir un enfriamiento rápido sobre el exterior del extrusado para
 formar una "piel", lo que causa que el extrusado se adhiera a los rodillos. Al mismo tiempo, la temperatura de los rodillos
 se debería mantener lo suficientemente alta para que el "núcleo" del extrusado permanezca flexible para permitir así un
 curvado alrededor de los rodillos sin rotura o agrietado.

25 [0050] Las máquinas de moldeo típicas en la técnica están equipadas con uno o dos rodillos, donde el plástico se mueve
 desde la matriz, entre un único rodillo grande o dos rodillos y luego hacia la máquina de orientación en la dirección de
 la máquina. Los presentes inventores han descubierto, sin embargo, que mientras que las máquinas de moldeo típicas
 son adecuadas para preparar las películas de la invención descritas en la presente, el uso novedoso de un tercer rodillo
 en la máquina de moldeo es preferible en la producción de las películas, en particular cuando se desea una calidad
 mejorada de la superficie de las películas. De hecho, se cree que no se ha realizado el uso de tres o más rodillos en la
 producción de película de PLA, más particularmente una película de PLA de calibre fino (por ejemplo, una película de
 menos de aproximadamente 0,002 pulgadas).

30 [0051] Se cree que el uso de un tercer o más rodillo(s) es una razón para una velocidad de producción significativamente
 mejorada. Mientras que la película se moldea típicamente a alrededor de 130 pies/minuto, el proceso descrito en la
 presente proporciona una velocidad de la línea de aproximadamente 250 pies/minuto. Sin estar limitado o ligado por la
 teoría, se cree que el/los rodillo(s) adicional(es) ayuda(n) en el equilibrado de la temperatura más caliente del núcleo
 con la temperatura más fría de la piel. Por consiguiente, estos o este tercer rodillo(s) se mantiene(n) preferiblemente a
 una temperatura más alta que los dos primeros rodillos.

35 [0052] A modo de ejemplo, todos los rodillos laminadores se pueden establecer a unas temperaturas relativamente frías
 (por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 45 °C, preferiblemente de aproximadamente 30 °C a
 aproximadamente 40 °C, para los dos primeros rodillos, y de aproximadamente 40 a aproximadamente 65 °C,
 preferiblemente de aproximadamente 55 a aproximadamente 60 °C, para el tercer rodillo). La temperatura de los rodillos
 se puede mantener con líquidos, tales como agua, aceite. El agua es un refrigerante preferible para los rodillos
 laminadores debido a su mayor capacidad térmica que la mayoría de los líquidos convencionales. Típicamente, el agua
 puede eliminar tres veces más calor (BTU) que los aceites para este fin.

40 [0053] Una persona experta en la técnica apreciará a partir de las instrucciones presentadas en la presente, que la
 temperatura absoluta de los rodillos dependerá de varios factores, incluyendo la temperatura inicial y el grosor del
 plástico extruido. La temperatura de los rodillos puede y se debe ajustar en función del grosor de la abertura de la
 matriz, la relación de estiramiento y similares. El primer rodillo se establece, por ejemplo, a alrededor de 40 °C, el
 segundo, a alrededor de 32 °C y el tercero a alrededor de 57 °C.

45 [0054] De hecho, más significativa que la temperatura absoluta, para cualquier rodillo laminador, es la temperatura de
 la película extruida cuando sale de la máquina de moldeo. La temperatura de la película cuando sale de la máquina de
 moldeo está preferiblemente entre aproximadamente 55 °C y aproximadamente 75 °C, y más preferiblemente a
 aproximadamente 60 °C.

50 [0055] Además de ajustar la temperatura del plástico cuando llega de la matriz, los rodillos laminadores también se
 pueden usar para ajustar el grosor del plástico. Este ajuste se hace preestableciendo el espacio entre el rodillo al grosor
 deseado. Por ejemplo, el espacio entre los dos primeros rodillos es preferiblemente 2-10 veces, más preferiblemente

5-7 veces, el grosor final deseado de la película. De forma similar, el espacio entre los rodillos segundo y tercero es preferiblemente 3-9 veces, más preferiblemente 4-6 veces, el grosor final deseado de la película.

Acondicionamiento de la temperatura

5 [0056] El siguiente paso en la preparación de las películas de la presente invención es un paso de acondicionamiento de la temperatura. El "acondicionamiento de la temperatura" se refiere al proceso de equilibrado de la temperatura de la película de plástico de manera que se minimiza la diferencia de temperatura entre el núcleo y la piel, si es que la hay. Aunque se puede usar una máquina MDO en este proceso, la orientación (es decir, el estiramiento) en la dirección de la máquina ("MD") se minimiza preferiblemente porque el estiramiento MD lleva a una retracción MD indeseable.

10 [0057] Se pueden tomar una variedad de medidas para limitar o evitar el estiramiento MD cuando se usa una máquina MDO. Por ejemplo, la velocidad hacia los rodillos MDO se puede ajustar para minimizar "tirar" de la película de un rodillo al siguiente. Por ejemplo, los rodillos se pueden mantener a velocidades similares. (Una película está en riesgo de que se tire de ella cuando un rodillo posterior gira más rápido que el anterior). Alternativamente, la distancia entre y la ubicación de los rodillos MDO pueden contribuir al estiramiento MD. Por ejemplo, con un movimiento lateral de la película típicamente se tira menos que con un movimiento horizontal.

15 [0058] Se ha descubierto que el uso novedoso de rodillos "libres" para evitar algunos rodillos MDO es beneficioso para reducir el estiramiento MD. Los rodillos libres no están accionados por un motor y por lo tanto están "libres" a menos que la película pase sobre ellos. Los rodillos libres pueden, pero no necesariamente, tener una temperatura controlada. El número y la ubicación de los rodillos libres no es limitante y se pueden ajustar para adaptarse a parámetros específicos del procesamiento. Por ejemplo, se instalan dos rodillos libres para evitar dos rodillos centrales en una máquina MDO (**figura 1, A y B**).

20 [0059] Como con los rodillos laminadores, más significativa que la temperatura absoluta de cualquier rodillo MDO es la temperatura de la película cuando sale de la máquina MDO. De hecho, la temperatura del rodillo puede tener que ajustarse conforme al grosor de la película, el estiramiento deseado, etc. Preferiblemente, la temperatura de la película se equilibra a entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 90 °C, y más preferiblemente, a aproximadamente 70 °C. Se puede usar una máquina MDO con 6 rodillos motorizados y dos libres como se muestra en la **figura 1**: el rodillo 4 está a aproximadamente 72 °C, el rodillo 5 está a aproximadamente 85 °C, los rodillos libres 6 y 7 no tienen una temperatura controlada, el rodillo 8 está a aproximadamente 85 °C y el rodillo 9 está a aproximadamente 60 °C.

Tenner

30 [0060] Una vez el extrusado se ha acondicionado a la temperatura, entra en la máquina tenner. Esta máquina está equipada con clips tenner que se enganchan sobre el borde de la película plástica, que tiene en general aproximadamente 20 pulgadas de ancho. La máquina tenner está equipada con un "marco A" que estira la película de plástico hasta aproximadamente 4 veces su ancho de entrada (por ejemplo, de 20 pulgadas a 80 pulgadas).

35 [0061] La máquina tenner consiste además en tres zonas con la temperatura controlada a lo largo del marco A. La zona de precalentamiento se proporciona para elevar uniformemente la temperatura del polímero y asegurar que la temperatura del núcleo de la película se ha equilibrado con la temperatura de la piel. La zona de estiramiento mantiene una temperatura de estiramiento apropiada. Debe apreciarse, a partir de las instrucciones en la presente, que la temperatura de estiramiento tendrá que ajustarse en función de la mezcla de PLA particular, las prácticas y la experiencia disponible para una persona experta en la técnica. Sin embargo, esta temperatura puede estar compartida con la zona de precalentamiento, que está entre aproximadamente 70 °C y aproximadamente 90 °C, más preferiblemente a aproximadamente 80 °C. La zona final es la zona de recocido.

Recocido

45 [0062] El recocido, también llamado cristalización o relajación, es típicamente el paso final en la preparación de las películas de la presente invención. Según las instrucciones en la presente, un paso de recocido es opcional. Cuando se desea, el recocido se realiza generalmente después del estiramiento y se realiza a temperaturas entre aproximadamente 49 °C y aproximadamente 90 °C, preferiblemente a aproximadamente 70 °C. Durante el recocido, la película "se relaja" en pequeña medida. Son típicos los índices de relajación de aproximadamente un 0,5% a

aproximadamente un 5%, y se prefieren de aproximadamente un 3% o menos. Finalmente, los bordes de la película estirada se recortan y se enrollan sobre rodillos por medios convencionales.

5 [0063] En una forma de realización de la presente invención, se estudió el porcentaje de retracción en función de la temperatura con, por ejemplo, una película de 200 de calibre (0,002 pulgadas) sometida a exposiciones de 10 segundos a calor (**figura 2**). Las películas evaluadas en la presente se prepararon a partir de una mezcla de aproximadamente un 70% de PLA de grado 4060D, aproximadamente un 26% de PLA de grado 4032D, aproximadamente un 1% de agente de antiformación de bloques de grado 2100D del cual un 10% es "sustancia activa", y aproximadamente un 3% de EBS deslizando, del cual un 20% es sustancia activa. (El término "aproximadamente" se ha usado en la presente y en toda esta especificación para considerar las variaciones habituales en las mediciones de masa, temperatura y porcentaje de retracción comunes y esperadas por una persona experta en la técnica).

10 [0064] Usando el proceso anteriormente descrito, la mezcla polimérica, sin secado adicional, se extruyó a aproximadamente 190 °C, y se extruyó después a través de una matriz de tipo T con una abertura de aproximadamente 0,070 pulgadas. La película se moldeó entonces entre tres rodillos a aproximadamente 40 °C, 32 °C y 57 °C en secuencia produciendo una temperatura de la película de aproximadamente 65 °C. Luego, la película se acondicionó a la temperatura en una máquina MDO equipada con seis rodillos motorizados y dos rodillos libres como se muestra en la **figura 1**. Este paso produjo una temperatura de la película de aproximadamente 70 °C. Finalmente, la película se estiró 4x en una máquina tanner, recocida a aproximadamente 70 °C, recortada y enrollada.

15 [0065] La película se colocó en un baño de agua caliente a la temperatura mostrada durante los tiempos indicados, y se representó la retracción en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD) como un porcentaje de las dimensiones originales. Aunque las películas retráctiles estudiadas en este ejemplo se sometieron a agua calentada, la exposición al calor en cualquier forma (por ejemplo, aire calentado de un secador de aire caliente) puede inducir la retracción de las películas de la invención. Como es evidente a partir de los resultados, las películas descritas muestran retracción en la TD y poca o ninguna retracción en la MD. A aproximadamente 60 °C, por ejemplo, la película de la invención se retrae más de un 25% en la TD y menos de un 1% en la MD.

20 [0066] Las propiedades retráctiles de las películas de la invención se compararon también con una película soplada de PLA (**figura 2**) y películas moldeadas/procesadas con tanner que comprenden polímeros diferentes al PLA (**figuras 3 y 4**). La **figura 2** muestra que las presentes películas ("TDO") muestran una retracción superior que las películas sopladas "MDO" en la TD a una temperatura dada. La **figura 3** demuestra que la curva de retracción en la TD de las presentes películas de PLA, aunque son comparables en magnitud, ocurre a una temperatura inferior que las películas TDO no de PLA. Por ejemplo, la TDO de PLA puede retraerse más de un 60% en la TD a aproximadamente 70 °C mientras que la TDO de PETG debe calentarse a aproximadamente 80 °C para retraerse la misma cantidad. La retracción eficaz a temperaturas inferiores es deseable en particular en aplicaciones donde el calor puede ser perjudicial para el producto empaquetado, tal como, por ejemplo, con productos lácteos. Así, las películas TDO de PLA de la invención superan a las TDO de PETG donde se mantienen preferiblemente botellas preetiquetadas (por ejemplo, embalaje de leche y/o productos lácteos) a la temperatura operable más fría. Finalmente, la **figura 4** muestra que (1) las presentes películas tienen una retracción en la MD concomitante con la retracción en la TD y (2) esta retracción puede ocurrir a temperaturas relativamente bajas. La TDO de PETG, por ejemplo, se retrae en la MD antes de retraerse en la TD, lo que resulta en una retracción indeseable en los bordes.

25 [0067] Este crecimiento en la dirección cruzada puede evitar que la etiqueta se vuelva a enrollar por los bordes durante el proceso de retracción. Por consiguiente, las películas de la presente invención pueden tener aplicación en el etiquetado de manguitos (es decir, tubos) de cilindros y conos con varias conformaciones tales como, por ejemplo, baterías, latas, botellas, encendedores desechables, bolígrafos, envolturas florales y otros artículos decorativos.

30 [0068] Las películas de la presente invención también se pueden usar en la aplicación impresa/no impresa para mantener juntos embalajes dobles, conexiones, bandas para el cuello y bandas para el cuello perforadas para decoración o usos con garantía contra manipulaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película retráctil que comprende una película de mezcla polimérica de ácido poliláctico (PLA) orientada en la dirección transversal que, tras la exposición al calor durante 10 segundos a 60°C, muestra una retracción en la dirección transversal de más de un 25% y muestra una retracción en la dirección de la máquina inferior a un 1%, donde una retracción negativa indica un crecimiento, donde la mezcla polimérica de PLA incluye dos o más grados de polímero de PLA, y donde la película retráctil comprende de un 60 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de polímero de PLA con de un 11 a un 13 por ciento en peso de D-lactida; y de un 20 por ciento en peso a un 40 por ciento en peso de un polímero de PLA con de un 1 a un 2 por ciento en peso de D-lactida.
- 10 2. Película retráctil según la reivindicación 1 que comprende además uno o más aditivos.
3. Película retráctil según la reivindicación 2 que comprende el aditivo de antiformación de bloques de magnesio relleno de talco.
4. Película retráctil según la reivindicación 2 que comprende el aditivo deslizante N,N'-etilen-bis(estearamida) (EBS).
- 15 5. Película retráctil según la reivindicación 1 en la que la mezcla polimérica de PLA incluye dos grados de polímero de PLA.
6. Película retráctil según la reivindicación 1 que comprende de un 65 por ciento en peso a un 75 por ciento en peso de polímero de PLA con de un 11 a un 13 por ciento en peso de D-lactida; y de un 25 por ciento en peso a un 35 por ciento en peso de un polímero de PLA con de un 1 a un 2 por ciento en peso de D-lactida.

FIGURA 1

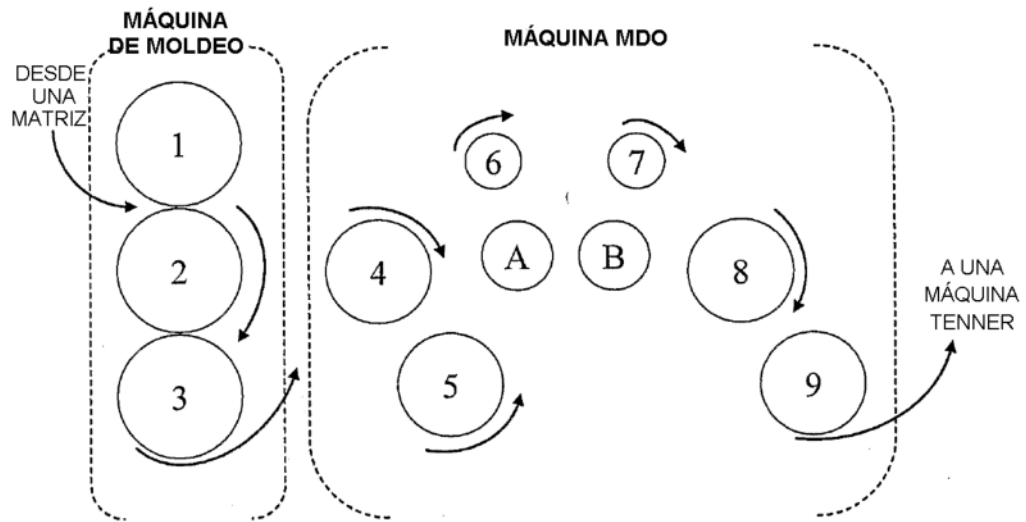


FIGURA 2

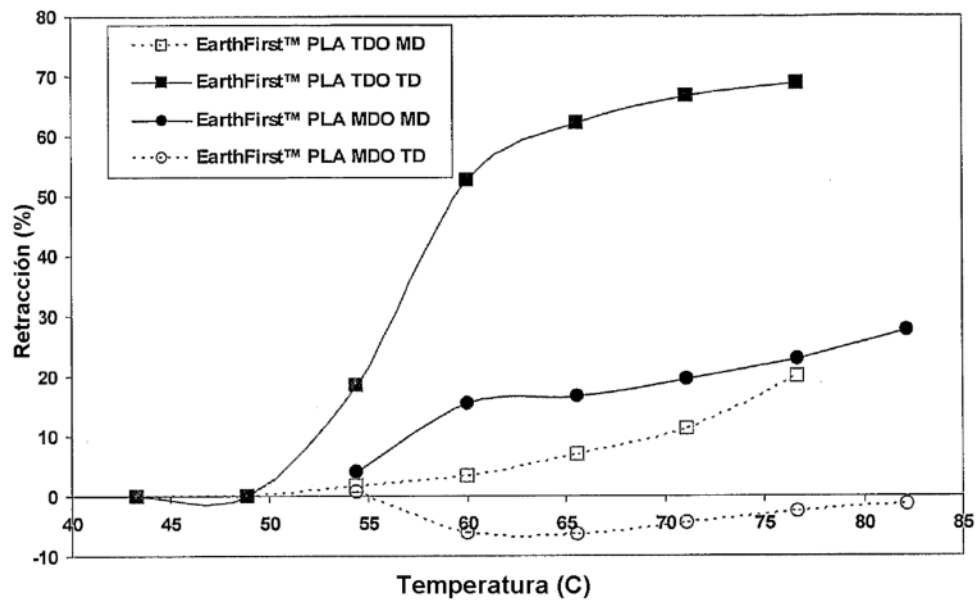


FIGURA 3

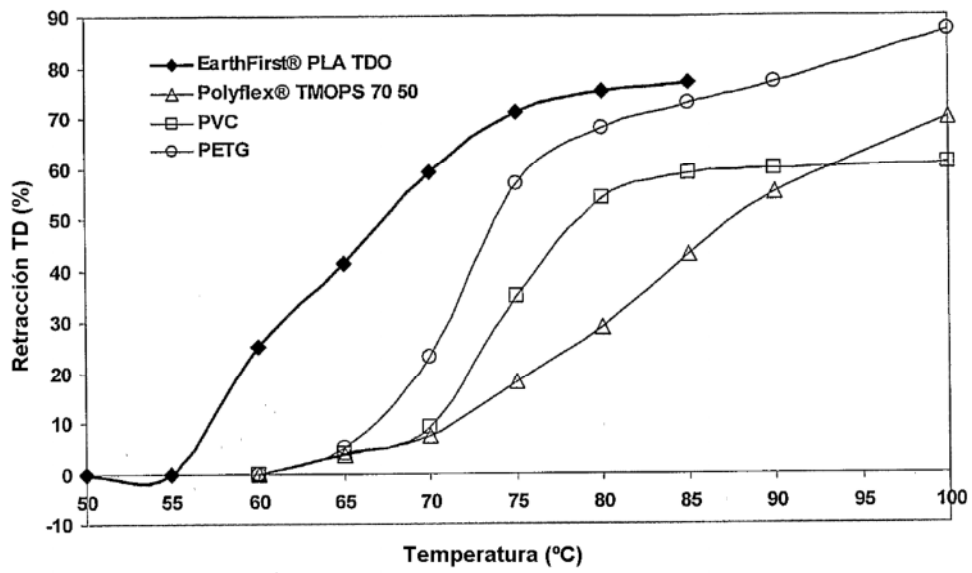


FIGURA 4

